

**POLYAMIDE-BASED RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP2001002915 (A)  
**Publication date:** 2001-01-09  
**Inventor(s):** TABUCHI AKIRA; INUBUSHI AKIYOSHI +  
**Applicant(s):** OTSUKA CHEMICAL CO LTD +  
**Classification:**  
- **international:** C08K3/04; C08K5/10; C08K5/20; C08K5/42; C08K5/521; C08K5/5399; C08L77/00;  
F16L11/04; C08K3/00; C08K5/00; C08L77/00; F16L11/04; (IPC1-7): C08K3/04;  
C08K5/10; C08K5/20; C08K5/42; C08K5/521; C08K5/5399; C08L77/00; F16L11/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19990172219 19990618  
**Priority number(s):** JP19990172219 19990618

**Abstract of JP 2001002915 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyamide-based resin composition having excellent antistatic characteristics and simultaneously capable of keeping flexibility for a long period, and preventing a plasticizer from bleeding out. **SOLUTION:** This polyamide-based resin composition comprises compounding 100 pts.wt. of a polyamide resin with 15-100 pts.wt. of a plasticizer and 5-100 pts.wt. of an electrically conducting filler having a specific surface of >=500 m<sup>2</sup>/g (for example, carbon black).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2915

(P2001-2915A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 77/00  
C 08 K 3/04  
5/10  
5/20  
5/42

識別記号

F I  
C 08 L 77/00  
C 08 K 3/04  
5/10  
5/20  
5/42

テマコード(参考)  
3 H 1 1 1  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-172219

(22) 出願日 平成11年6月18日 (1999.6.18)

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 田淵 明

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化  
学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 犬伏 昭嘉

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化  
学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 100074332

弁理士 藤本 昇 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、優れた帯電防止能を有すると共に、長期にわたって柔軟性を維持することができ、可塑剤のブリードアウトの抑制されたポリアミド系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤15~100重量部及び比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤5~100重量部を配合してなるポリアミド系樹脂組成物に係る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤15～100重量部及び比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤5～100重量部を配合してなることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤30～100重量部及び比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤5～100重量部を配合してなることを特徴とするポリアミド系樹脂組成物。

【請求項3】 可塑剤が、スルホンアミド誘導体、スルホン酸エステル誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスファゼン誘導体、カルボン酸アミド誘導体、カルボン酸エステル誘導体より選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1又は2記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項4】 導電性充填材がカーボンブラックである請求項1又は2記載のポリアミド系樹脂組成物。

【請求項5】 体積固有抵抗値が10<sup>8</sup>Ω·cm以下である請求項1又は2記載のポリアミド系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温、低温の熱サイクルに晒されても長期にわたって柔軟性を維持し得ると共に帶電防止能に優れたポリアミド系樹脂組成物、特に、燃料用ホースを製造するに好適なポリアミド系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、自動車燃料配管、自動車給油装置、冷暖房装置等に用いられる燃料用ホースは、一般的には、燃料、例えばガソリン、軽油、灯油、重油、アルコール又はこれらの混合物との摩擦により帶電してスパークを発生させる虞があるため、帶電防止性能を付与することが求められている。この帶電防止性能を付与する方法としては、炭素系、金属系、金属酸化物系等の導電性充填剤を配合することが知られており、炭素系導電性充填剤としてカーボンブラックを配合することも一般に行われている。かかる導電性充填剤の比表面積は、通常のカーボンブラックで5～350m<sup>2</sup>/g (BET法による比表面積。本明細書において比表面積というときは、BET法による)程度である。このようなカーボンブラックを配合することは燃料用ホースの帶電を防止するにあたって有効であるが、さらに優れた帶電防止性能を有するホースが望まれている。

【0003】また、燃料ホース用の樹脂組成物のマトリックスとしては各種の樹脂が用いられているが、軽油やガソリン等に対する耐久性の観点からポリアミド樹脂を用いることが提案されている。そして、ポリアミド樹脂組成物をホース用材料として用いる際には、柔軟性を付与するため可塑剤の添加が必要となるが、長期に亘って柔軟性を維持するためには、一般に多量の可塑剤を配合

する必要がある。一方、柔軟性の長期的な維持のみの観点から可塑剤を比較的多量に配合すると、マトリックス樹脂が可塑剤を保持できず、可塑剤のブリードアウトが生ずる虞がある。従って、柔軟性の維持とブリード防止に有効な可塑剤が配合されたポリアミド系樹脂組成物が種々提案されているが、より長期間に亘って柔軟性を維持でき且つ可塑剤のブリードをより生じ難いポリアミド系樹脂組成物が望まれている。

【0004】そこで、本発明は、優れた帶電防止能を有すると共に、長期にわたって柔軟性を維持することができ、可塑剤のブリードアウトの抑制されたポリアミド系樹脂組成物を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するために手段】上記課題を解決するために、本発明者等は、以下の技術的手段を講じる。即ち、本発明は、ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤15～100重量部及び比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤5～100重量部を配合してなるポリアミド系樹脂組成物に係る。また、ポリアミド樹脂100重量部に対して可塑剤30～100重量部及び比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤5～100重量部を配合してなるポリアミド系樹脂組成物に係る。前記可塑剤が、スルホンアミド誘導体、スルホン酸エステル誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスファゼン誘導体、カルボン酸アミド誘導体、カルボン酸エステル誘導体より選ばれる少なくとも1種の化合物であるポリアミド系樹脂組成物に係る。前記導電性充填材が、カーボンブラックであるポリアミド系樹脂組成物に係る。体積固有抵抗値が10<sup>8</sup>Ω·cm以下である前記ポリアミド系樹脂組成物に係る。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のポリアミド系樹脂組成物において、マトリックス樹脂として用いられるポリアミド樹脂としては、各種のポリアミド樹脂を用いることができる。その具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド6.6、ポリアミド4.6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6T、ポリアミドMXD6、非晶性ポリアミド等及びこれらの2種以上のアロイ、これらとポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンサルファイト樹脂とのアロイを挙げられる。

【0007】可塑剤としては、スルホンアミド誘導体、スルホン酸エステル誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスファゼン誘導体、カルボン酸アミド誘導体、カルボン酸エステル誘導体より選ばれる少なくとも1種の化合物を挙げられる。これらの可塑剤は、構造的にポリアミド樹脂との親和性が高く、また寒冷地においてもポリアミド系樹脂組成物の柔軟性を保持し得るものである。

【0008】カルボン酸エステル誘導体としては、水酸基、ニトロ基、アミノ基、エポキシ基、ハログン等で置換されてもよい各種カルボン酸のアルキルエステル、芳

香族エステル等を例示でき、水酸基やエポキシ基を有するものはポリアミドとの相溶性が良好であるため好ましい。カルボン酸エステル誘導体の具体例としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジフェニルフタレート、ベンジルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、4, 5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、4, 5-エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ(7, 8-エポキシ-2-オクテニル)、4, 5-エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ(9, 10-エポキシオクタデシル)、4, 5-エポキシシクロヘキサヒドロフタル酸ジ(10, 11-エポキシウンデシル)、フタル酸ジ(テトラヒドロフルフリコキシエチル)、各種フタル酸混合エステル及びフタル酸混合エステルのエチレンオキシド付加物等のフタル酸エステル誘導体、イソフタル酸エステル誘導体、テトラヒドロフタル酸エステル誘導体、パラヒドロキシ安息香酸ブトキシエチル、パラヒドロキシ安息香酸シクロヘキシロキシエトキシエチル、パラヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシル、n-アルキルオリゴエチレンオキシドのヒドロキシ安息香酸エステル、ウンデシルグリシジルエーテルのパラヒドロキシ安息香酸付加物等の安息香酸エステル誘導体、チオジプロピオン酸ジ(テトラヒドロフルフリコキシエチル)等のプロピオン酸エステル誘導体、アジピン酸エステル誘導体、アゼライン酸エステル誘導体、セバシン酸エステル誘導体、ドデカン-2-酸エステル誘導体、マレイン酸エステル誘導体、フマル酸エステル誘導体、トリメット酸エステル誘導体、クエン酸トリ(ブトキシエトキシエチル)、クエン酸ジn-オクチルモノ(ノニルフェノキシエチル)、クエン酸トリn-オクチル、クエン酸ジオクチル(テトラヒドロフルフリコキシエチル)、クエン酸トリミリストル、トリエチルシート等のクエン酸エステル誘導体、イタコン酸エステル誘導体、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等のオレイン酸エステル誘導体、リシノール酸エステル誘導体、乳酸(n-ブチル)、乳酸(2-エチルヘキシル)、乳酸(n-ブトキシエトキシエチル)、乳酸(n-オクトキシエトキシエチル)、乳酸(n-デシルオキシエトキシエチル)等の乳酸エステル誘導体、酒石酸ジ(オクトキシエトキシエチル)、酒石酸(n-オクチル)(ノニルフェノキシエチル)、酒石酸ジ(オクトキシエトキシエチル)等の酒石酸エステル誘導体、リンゴ酸ジブトキシエチル、リンゴ酸ジ(n-ブトキシエトキシエチル)、リンゴ酸ジステアリル、リンゴ酸オクタデセニルイソノニル等のリンゴ酸エステル誘導体、ベンジルグリシジルエーテルのサリチル酸付加物等のサリチル酸エステル誘導体等を例示できる。

【0009】また、リン酸エステル誘導体としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-(2-エチルヘキシル)ホ

スフェート、2-エチルヘキシル・ジフェニル・ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、イソデシル・ジフェニル・ホスフェート、トリクレジル・ホスフェート、トリキシレニル・ホスフェート、トリ(クロロエチル)ホスフェート、キシレニル・ジフェニルホスフェート、テトラキス(2, 4-ジターシャリーブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスフォネット等を例示できる。また、ホスファゼン誘導体の具体例としては、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン、ヘキサプロポキシシクロトリホスファゼン、オクタプロポキシキシシクロテトラホスファゼン及びデカプロポキシシクロペンタホスファゼン等の環状ホスファゼン化合物、鎖状ジクロルホスファゼンにプロポキシ基及び/又はフェノキシ基を置換した鎖状ホスファゼン化合物、4, 4'-スルホニルジフェニレン(ビスフェノール-S残基)、4, 4'-オキシジフェニレン基、4, 4'-チオジフェニレン基、4, 4'-ジフェニレン基等を挙げができる。これらのホスファゼン誘導体は、任意の位置にアミノ基及び/又はフェニルアミノ基が置換したものであってもよい。これらのホスファゼン誘導体は、前記1種類を単独で用いてもよく、2種以上の混合物を用いてもよい。また環状ホスファゼンと直鎖状ホスファゼンの混合物であってもよい。

【0010】また、カルボン酸アミド誘導体としては、N-シクロヘキシル安息香酸アミド等を例示できる。また、スルホンアミド誘導体としては、N-メチルベンゼンスルホアミド、N-エチルベンゼンスルホアミド、N-ブチルベンゼンスルホアミド、N-シクロヘキシルベンゼンスルホアミド、N-エチル-p-トルエンスルホアミド、N-ブチル-トルエンスルホアミド、N-シクロヘキシル-トルエンスルホアミド等を例示できる。また、スルホン酸エステル誘導体としては、ベンゼンスルホン酸エチル等を例示できる。

【0011】これらの可塑剤のマトリックス樹脂に対する配合量としては、十分な柔軟性を長期にわたって確保する観点からマトリックス樹脂100重量部に対して15重量部以上とするのがよく、更には、30~100重量部とするのが好ましい。

【0012】本発明の樹脂組成物には、比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤を5~100重量部配合する。比表面積の上限は、通常1300m<sup>2</sup>/g程度である。かかる導電性充填剤の具体例としては、ケッテンブラック、チャンネルブラック等のうち、特に比表面積900~1300m<sup>2</sup>/gのものを例示できる。ここで、通常のカーボンブラックの比表面積は5~350m<sup>2</sup>/g程度である。例えば、アセチレンブラックの比表面積は15~100m<sup>2</sup>/g程度であり、ファーネスブ

ラックの比表面積は15～300m<sup>2</sup>/g程度であり、サーマルブラックの比表面積は5～30m<sup>2</sup>/g程度である。また、カーボンブラック以外の導電性充填剤の比表面積は、一般にカーボンブラックよりも小さく、せいぜい100m<sup>2</sup>/g未満程度である。このように、本発明で用いる導電性充填剤は、極めて大きな比表面積を有している点に特徴がある。

【0013】本発明において用いる導電性充填剤は、ポリアミド樹脂中において、可塑剤成分を安定に保持する作用を有しており、かかる作用により長期間にわたって柔軟性を維持する効果及び可塑剤のブリードアウトを顕著に抑制し得るという効果を奏するものである。比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の導電性充填剤の配合量が5～100重量部と規定されるのもかかる作用効果を十分に発現させるためであり、配合量が少なすぎると、十分に柔軟性の保持を行うことができず、また可塑剤のブリードアウトの虞を生じるため好ましくない。また、配合量が100重量部を上回ると、樹脂組成物の物性を損ない、却って柔軟性を損なう虞があるため好ましくない。本発明においては、前記導電性充填剤を所定量配合する限り、導電率の調整や物性の改良を目的として、前記の規定を外れる導電性充填剤を併用することも差し支えなく、かかる導電性充填剤としては、カーボンブラック、カーボンファイバー等のカーボン類、チタン酸カリウム繊維、チタニア繊維、シリカ繊維、ワラストナイト、マイカ等の表面をカーボンや酸化錫/酸化アンチモン等の導電性物質で被覆したもの、鉄、ニッケル、銅、銀、金、アルミニウム等の粉末又は繊維等を例示できる。

【0014】尚、これら導電性充填剤の配合量は、帯電防止性能の観点から、樹脂組成物として体積固有抵抗値が10<sup>8</sup>Ω・cm以下となるように設定するのが好ましく、10<sup>6</sup>Ω・cm以下とするのが特に好ましい。尚、体積固有抵抗値の下限は10<sup>2</sup>Ω・cm程度である。本発明の樹脂組成物には、前記各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分を配合することができる。かかる成分の具体例としては、耐候性向上のためのヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、無機系の沃化銅、塩化第一銅、耐衝撃性改善のためのエラストマー、難燃性向上のための水酸化アルミニウム等の難燃剤、成形性向上のための離型剤、各成分の親和性を向上させるためのシラン系カップリング剤、着色のための染料、顔料、機械的強度向上のための繊維状充填材等を例示できる。

【0015】本発明の樹脂組成物の製造に際しては、特に制限はなく、従来公知の製造方法に従って製造することができるが、例えば、予めミキサー、ブレンダー等を用いて各成分を混合した後、二軸押出機等により溶融混練する方法、樹脂を混練しながら、各成分を混練機の同一又は異なるホッパー、プランジャー等から供給する方法等により行うことができる。得られた本発明の樹脂

組成物は、直接、ホース状に成形してもよいが、一旦、ペレタイザーによりペレット化した状態で、保管、流通させてもよい。

【0016】本発明の樹脂組成物を用いて燃料用ホースを製造する場合、取り扱う燃料の種類等に応じて単層又は多層の燃料用ホースに成形することができる。単層のホースとする場合は、射出成形、押出成形、ブロー成形等により成形することができる。多層の燃料用ホースとする場合には、(1)最内層をポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、エピクロロヒドリンゴム等の耐サワーガソリン性を有する樹脂とし、最外層をニトリルゴム、アクリルゴム、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の保護層とし、中間層に本発明の樹脂組成物を設ける3層構造の燃料用ホース、(2)内層をフッ素樹脂等の耐サワーガソリン性を有する樹脂とし、外層を本発明の樹脂組成物を設ける2層構造の燃料用ホース等を例示できる。また、これらを基本に3層構造以上の多層構造としてもよい。また、各層の間には、繊維編組補強層を設けてもよい。

【0017】本発明の樹脂組成物は、優れた耐熱性と帯電防止能を有しており、また長期にわたって柔軟性が維持されるので、自動車燃料配管や自動車給油装置、冷暖房装置等に用いられる燃料用ホースの樹脂組成物として特に好適に用いることができる。また、本発明の樹脂組成物はエアインテーク、Vバンクカバー、シリンダーヘッドカバー等の自動車のエンジン回りの部品としても好適に用いることができる。

#### 【0018】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

【0019】尚、本実施例においては以下のものを使用した。

P A 1 1：ポリアミド11樹脂（商品名「ナイロン11」、東レ株式会社製）。

可塑剤A：カルボン酸エステル系可塑剤（p-ヒドロキシ安息香酸ブトキシエチル）。

可塑剤B：カルボン酸エステル系可塑剤（p-ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシル）。

可塑剤C：カルボン酸アミド系可塑剤（N-シクロヘキシル-安息香酸アミド）。

可塑剤D：スルホンアミド系可塑剤（N-シクロヘキシル-ベンゼンスルホンアミド）。

可塑剤E：ホスファゼン系可塑剤（ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン）。

導電性充填剤A：B E T法で測定した比表面積が1250m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック（商品名「ケッテンブラックE C D J-600」、アクゾケミー社製）。

導電性充填剤B：B E T法で測定した比表面積が950m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック（商品名「ケッテンブラックE C ノーマルグレード」、アクゾケミー社製）。

導電性充填剤C：B E T法で測定した比表面積が250  
m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック（商品名「Vulcan  
XC-72」、旭カーボン株式会社製）。

導電性充填剤D：单斜晶系チタニア纖維（平均纖維径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、平均纖維長 $12\text{ }\mu\text{m}$ ）の表面に酸化錫／酸化アンチモン系導電性被覆を設けたもの（商品名「デントルWK-500」、大塚化学株式会社製）。

## 【0020】実施例1～8及び比較例2～4

4.5 mm の二軸押出機を使用して、樹脂温度 190°C に設定し、メインホッパーより予め十分に乾燥したポリアミド樹脂を投入し、二軸押出機サイドホッパーより導電性充填剤を投入した。プランジャーポンプにて可塑剤を圧入し、続いてペレット化して実施例 1~8 及び比較例 2~4 の樹脂組成物を得た。尚、実施例 1~8 及び比較例 2~4 の樹脂組成物の組成（重量部で示している）は表 1 の通りである。又、比較例 1 は、ポリアミド樹脂のみからなる。得られたペレットを用いて射出成形機により、J I S K 7113 1 号型試験片をそれぞれ製造した。また、得られたペレットを、3.0 mm の押出機 (L/D = 2.2) を用い、樹脂温度 190°C、マンドール 7.4 φ、ダイ／チップ 1.0 φ／1.0 φ、押出速度 3.7.8 g／分、引き取り速度 2.7 m／分の条件にて、仕上がり径 8.4 φ のチューブをそれぞれ成形した。

### 【0021】体積固有抵抗値の測定

実施例1～8及び比較例1～4の樹脂組成物についてJIS K 6911に準じて体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を測定した。

### 引張破壊伸び試験

各試験片について J I S K 7113 に従って引張破壊伸び (%) を測定した。

### 熟成後における引張破壊伸び試験

各試験片を120℃、14日間エイジングにかけた後、JIS K 7113に従って引張破壊伸び(%)を測定した。

### ブリードの有無

各実施例及び比較例のチューブの外観を観察し、目視によりブリードの有無を判定した。これらの結果を表1に併せて示す。

[0033]

【表1】

[0023]

【発明の効果】以上のように、本発明に係るポリアミド系樹脂組成物は、より優れた帶電防止能を有し、長期にわたって柔軟性を維持することができると共に、可塑剤のブリードが生じ難いものである。かかる樹脂組成物は、自動車燃料配管等に用いられる燃料用ホースの原料として好適である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 K 5/521  
5/539

識別記号

F I  
C O S K 5/521  
5/5399

## テーマコード（参考）

(6) 特開2001-2915 (P2001-29

F 16 L 11/04

F 16 L 11/04

F ターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA31 BA32 BA34  
DA05 DB08 DB19  
4J002 BB122 CL011 CL031 CL051  
CN012 DA037 EH016 EH036  
EH076 EH126 EH136 EH146  
EP016 EV246 EV286 EW046  
EW156 FD010 FD026 FD050  
FD080 FD110 FD130 FD160